

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-034742

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

B29C 55/02
B32B 27/30
C08J 5/18
G02B 5/30
// C08G 63/127
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 08-209211

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : MORIYA AKIRA

(54) LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM AND ITS LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem of anisotropy of physical properties and to obtain a liquid crystal polymer film having a small coefficient of linear thermal expansion and a small thermal shrinkage percentage by specifying the coefficient of linear thermal expansion and the thermal shrinkage percentage in the plane direction of an isotropic film in which liquid crystal polymer molecules are oriented randomly in the plane direction.

SOLUTION: A liquid crystal polymer film which is made from a thermotropic liquid crystal polymer or its polymer alloy and in which liquid crystal polymer molecules containing 5-30vol.% of a filler are oriented randomly. The coefficient of linear thermal expansion in an optional plane direction of the film is made to be 20ppm/° C or less, the thermal shrinkage percentage is made to be 0.1% or less, and the tensile elastic modulus is made to be 600kg/mm² or more, and the ratio A/B of the coefficient of linear thermal expansion A in one plane direction to that B in another direction is made to be 0.3-3. The ratio D/C of the standard deviation D of thickness distribution to the average C of the thickness distribution of the film is made to be 0.2 or less, and the surface roughness Rz of the film is made to be 10μm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-34742

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 55/02			B 2 9 C 55/02	
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	D
C 0 8 J 5/18			C 0 8 J 5/18	
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
// C 0 8 G 63/127			C 0 8 G 63/127	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-209211

(22)出願日 平成8年(1996)7月19日

(71)出願人 000107387

ジャパングアテックス株式会社
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72)発明者 守屋 昭

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パングアテックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 液晶ポリマーフィルム及びその積層体

(57)【要約】

【課題】 サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなる液晶ポリマーフィルムにおいて、平面方向における物性の異方向が解消されるとともに、線膨張係数及び熱収縮率が小さく、かつ引張り弾性率の大きい液晶ポリマーフィルム及びその積層体を提供する。

【解決手段】 サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなる液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した等方向性の液晶ポリマーフィルムであって、該フィルムの任意の平面方向における線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱収縮率が 0.05% 以下及び引張り弾性率が 600 kg/mm^2 以上であり、1つの平面方向の線膨張係数Aと他の平面方向の線膨張係数Bとの比 A/B が $0.3 \sim 3$ の範囲にあることを特徴とする液晶ポリマーフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなる液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した等方向性の液晶ポリマーフィルムであって、該フィルムの任意の平面方向における線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱収縮率が 0.05% 以下及び引張り弾性率が 600 kg/mm^2 以上であり、1つの平面方向の線膨張係数Aと他の平面方向の線膨張係数Bとの比 A/B が $0.3 \sim 3$ の範囲にあることを特徴とする液晶ポリマーフィルム。

【請求項2】 サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなり、充填剤を $5 \sim 30$ 容量%含有する液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した等方向性の液晶ポリマーフィルムであって、該フィルムの任意の平面方向における線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱収縮率が 0.1% 以下及び引張り弾性率が 600 kg/mm^2 以上であり、1つの平面方向の線膨張係数Aと他の平面方向の線膨張係数Bとの比 A/B が $0.3 \sim 3$ の範囲にあり、かつ該フィルムの厚さ分布の平均値Cに対する該厚さ分布の標準偏差Dの比 D/C が 0.2 以下であり、そのフィルム表面粗さ R_z が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶ポリマーフィルム。

【請求項3】 請求項1又は2の液晶ポリマーフィルムの両面又は一方の面に合成樹脂フィルムが積層接着されている液晶ポリマーフィルム積層体。

【請求項4】 該合成樹脂フィルムが、フッ素樹脂多孔質体フィルムである請求項3の液晶ポリマーフィルム積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面物性の異方向性が大幅に解消された平面物性の等方向性にすぐれた液晶ポリマーフィルム及びその積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】サーモトロピック液晶ポリマー（以下、単にLCPとも言う）は、熔融状態で液晶性を示すポリマーであり、高強度、高耐熱性、低熱線膨張率、高絶縁性、低吸湿、高ガスバリアー性等の優れた性質を持っており、すでに射出成形部品や繊維等として実用化されている。また、LCPフィルムも電子材料分野や包装分野等にその用途が期待されている。ところが、LCPフィルムは加工するためにダイから熔融押出しすると、その分子が押し出した方向に著しく配向し、得られたフィルムは長尺方向（MD）に裂け目が入ってしまうか、裂け目がなくてもフィルムの長尺方向（LCPの配向方向）

（MD）と幅方向（LCPの配向方向に対して垂直方向）（TD）における引張り強度、引張り伸度、引張り弾性率、線膨張率等の物性の異方向性が大きいという問題があった。

【0003】このためLCPフィルムのMD/TDにおける異方向性を緩和する技術が提案されており、例えば、MD/TDにおける異方向性を緩和する技術として、インフレーション法によるもの（特告平01-34134号公報、特開平03-152131号公報、特開平05-43664号公報）、回転ダイを使ったインフレーション法によるもの（特開昭63-199622号公報、特開平01-130930号公報、特開平02-89616号公報、特表平04-506779号公報）などが提案されている。しかし、これらの方法によって得られたLCPフィルムは、MD/TDにおける物性バランスの問題は基本的に解決されるものの、液晶高分子に固有の表面荒れ（表面平滑性の悪さ、厚みむら、筋等）の問題が残り、未だ満足する物性を持ったLCPフィルムは得られていない。特開平7-323506号公報によれば、LCPフィルムの両面に合成樹脂フィルムをラミネートした後、液晶ポリマーが熔融する温度で延伸するLCPフィルムの製造方法が提案されている。これによれば、液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した均方向性のフィルムが得られる。しかし、本発明者の実験によれば、この方法によって得られたLCPフィルムの平面方向の物性は、線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ よりも高く、熱収縮率が 0.05% よりも高く、また、引張り弾性率が 600 kg/mm^2 よりも低く、液晶ポリマーが本来持つ低線膨張率、低熱収縮率、高引張り弾性率等の物性を十分にひきだしているとはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなる液晶ポリマーフィルムにおいて、平面方向における物性の異方向性が解消されるとともに、線膨張係数及び熱収縮率が小さく、かつ引張り弾性率の大きい液晶ポリマーフィルム及びその積層体を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなる液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した等方向性の液晶ポリマーフィルムであって、該フィルムの任意の平面方向における線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱収縮率が 0.05% 以下及び引張り弾性率が 600 kg/mm^2 以上であり、1つの平面方向の線膨張係数Aと他の平面方向の線膨張係数Bとの比 A/B が $0.3 \sim 3$ の範囲にあることを特徴とする液晶ポリマーフィルムが提供される。また、本発明によれば、サーモトロピック液晶ポリマー又はそのポリマーアロイからなり、充填剤を $5 \sim 30$ 容量%含有する液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向した等方向性の液晶ポリマーフィルムであって、

て、該フィルムの任意の平面方向における線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下、熱収縮率が 0.1% 以下及び引張り弾性率が 600 kg/mm^2 以上であり、1つの平面方向の線膨張係数Aと他の平面方向の線膨張係数Bとの比 A/B が $0.3 \sim 3$ の範囲にあり、かつ該フィルムの厚さ分布の平均値Cに対する該厚さ分布の標準偏差Dの比 D/C が 0.2 以下であり、そのフィルム表面粗さ R_z が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶ポリマーフィルムが提供される。

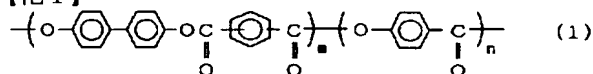
【0006】

【発明の実施の形態】本発明におけるサーモトロピック液晶ポリマー（LCP）としては、従来公知の各種のものをを用いることができる。このようなLCPとしては、例えば、芳香族ジオール、芳香族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等のモノマーから合成される、熔融時に液晶性を示す芳香族ポリエステルがあり、その代表的なものとしては、パラヒドロキシ安息香酸（PHB）とテレフタル酸とビフェノールからなる第1のタイプのもの

（下記式1）、PHBと2,6-ヒドロキシナフトエ酸からなる第2のタイプのもの（下記式2）、PHBとテレフタル酸とエチレングリコールからなる第3のタイプのもの（下記式3）がある。

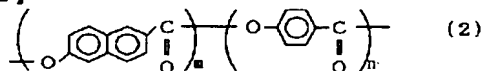
【0007】

【化1】



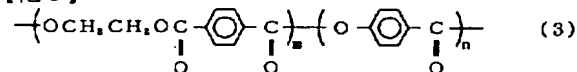
【0008】

【化2】



【0009】

【化3】



【0010】本発明では、LCPを単独で用いる代わりに、LCPを含むポリマーアロイを用いても良い。この場合、LCPと混合あるいは化学結合させるアロイ用ポリマーとしては、融点 220°C 以上、好ましくは $280 \sim 380^\circ\text{C}$ のポリマー、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート等が使用可能であるが、これらのものに限定されない。LCPと前記アロイ用ポリマーの混合割合は、重量比で、 $10:90 \sim 90:10$ が好ましく、より好ましくは $30:70 \sim 70:30$ である。LCPを含むポ

リマーアロイもそのLCPによるすぐれた特性を保有する。

【0011】本発明における合成樹脂フィルムには、多孔質体フィルムと無孔質体フィルムが含有される。多孔質体フィルムとしては、多孔質構造を有する各種のものが用いられ、その平均細孔径は $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、空孔率は $40 \sim 95\%$ 、好ましくは $60 \sim 85\%$ である。このような多孔質体フィルムを形成する合成樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミドの他、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフッ化塩化エチレン等のフッ素樹脂等の熱可塑性樹脂を例示することができる。これらの樹脂のうち、フッ素樹脂は、その高い耐熱性によって熱圧着温度を高くすることができ、使用する液晶ポリマーを広く選択できるので好ましい。本発明で用いる好ましい多孔質体フィルムは、耐熱性、耐薬品性の点で延伸多孔質フッ素樹脂フィルム、特に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルムである。樹脂多孔質体フィルムは、発泡法や溶媒抽出法、固相延伸法、フィブリル化法等の従来公知の方法で得ることができる。また、無孔質体フィルムとしては、前記樹脂の無孔質体フィルムが挙げられる。

【0012】本発明の等方向性LCPフィルムを得るには、先ず、LCP又はそのポリマーアロイ（以下、これらを単にLCPとも言う）の押出し成形フィルムを用意する。この場合のLCPの押出し成形フィルムは、LCPの熔融物を、押出機を用い、その先端のTダイやインフレーションダイを通してフィルム状に押出し成形することによって得ることができる。前記熔融温度は、液晶ポリマーが熔融状態を示す温度である。押出し成形装置としては、二軸押出機や、単軸押出機等の慣用の装置が用いられる。押出し成形フィルムの厚さは、 $20 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ 、好ましくは $50 \sim 800 \mu\text{m}$ である。前記のようにして、LCPの押出し成形フィルムを得る場合、押出し成形に際してのドラフト比を 10 以上、好ましくは $10 \sim 20$ の範囲に規定するのが重要である。このようなドラフト比で押出し成形したLCPフィルムを原料フィルムとして用い、これを延伸することにより、液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向し、平面方向の物性の異方向性が解消され、しかも線膨張係数及び熱収縮率が小さく、かつ引張り弾性率の高い等方向性LCPフィルムを得ることが可能になる。なお、前記ドラフト比の意味は以下の通りである。

リップ開度 (クリアランス)

ドラフト比 =

引取後のフィルムの厚さ

次に前記の様にして得た LCP の押出し成形フィルムは、延伸処理するが、この場合の延伸処理は、LCP フィルムの両面に合成樹脂フィルムを積層した積層体の形態において延伸するのが好ましい。図1にこの LCP フィルムの積層体フィルムの断面構成図を示す。図1において、AはLCPからなり、LCPの大部分が一方に配向した LCP フィルムを示す。一方、B-1及びB-2は合成樹脂フィルム（以下、単に樹脂フィルムとも言う）を示す。樹脂フィルムB-1及びB-2は同一又は異ったものであることができる。

【0013】図1に示した積層体フィルムにおいて、LCP フィルムAの融点は樹脂フィルムB-1、B-2の融点、好ましくはその軟化点より低いことが必要である。LCPは一般の熱可塑性樹脂とは異なり、その分子が剛直分子であり、各分子のからみ合いがないために、液晶転移温度より低い温度で延伸を行うと分子が伸びることができず、延伸を円滑に行うことができない。一方、液晶転移温度より高い温度で延伸を行うと粘度が低すぎてドロダウンしてしまう。従って、LCPフィルムは、これをそのまま円滑に延伸することの非常に困難なものである。しかしながら、図1に示したような樹脂フィルムとの積層体の形態では、LCPフィルムAが溶融しても、この溶融物は、溶融していない樹脂フィルムB-1及びB-2によってそのフィルム形状が保持されるので、延伸が可能となる。

【0014】図1に示した積層体フィルムにおいて、樹脂フィルムB-1及びB-2は、無孔質体フィルムであることができる。無孔質体フィルムをLCPフィルムに熱圧着しても、そのフィルムはLCPフィルムに対しては弱くしか接合しないため、延伸及び冷却後には、それらのフィルムは容易に剥離させることができる。この場合の無孔質体フィルムの剥離強度は、500 g/cmより小さく、通常、1~500 g/cm、好ましくは2~100 g/cm程度である。以下、このような積層体フィルムを形成する積層体形成工程を含む等方向性LCPフィルムの製造方法について詳述する。この方法は、積層体形成工程、延伸工程、冷却工程及び剥離工程を含むものである。

【0015】（積層体形成工程）この工程は、LCPフィルムAの両方の表面に対し、無孔質体フィルムB-1及びB-2をそれぞれ熱圧着させ、積層体を形成する工程である。熱圧着温度は、無孔質体フィルムB-1、B-2は実質的に溶融させないが、LCPフィルムAの少なくとも表面部、即ち、無孔質体フィルムB-1及びB-2に接触するフィルムAの表面部のみ又は全体を軟化させる温度である。LCPフィルムAの厚さは、特に制約されないが、通常、20 μm~5 mm、好ましくは5

0~800 μm、さらに好ましくは、80~200 μmである。また、その両面に熱圧着させる無孔質体フィルムの厚さは、特に制約されないが、通常10~200 μm、好ましくは20~100 μmである。

【0016】前記積層構造のフィルムを好ましく得るには、LCPフィルムAの両方の表面に無孔質体フィルムB-1及びB-2をそれぞれ加圧下及び加熱下で接触させ、少なくとも表面部が軟化した状態のLCPフィルムAに無孔質体フィルムB-1、B-2をそれぞれ熱圧着させる。この場合、液晶ポリマーフィルムAは、2つの無孔質体フィルムB-1、B-2により、両側から挟まれていることから、その表面部のみに限らず、全体が軟化状態であってもよい。このような熱圧着により、LCPフィルムAの両面に、無孔質体フィルムB-1、B-2が弱く接合された積層体が形成される。

【0017】前記のようにして積層体を製造する場合、その熱圧着装置としては、一対の熱圧着ロールや、熱プレス装置が用いられる。熱圧着ロールを用いる場合、図2に示すように、LCPフィルムAと2枚の無孔質体フィルムB-1、B-2を、一対の熱圧着ロール1、1の間隙部（クリアランス）に供給し、この熱圧着ロール間隙部で熱圧着する。この場合、LCPフィルムAの両側に無孔質体フィルムB-1、B-2を供給する。LCPフィルムAは固体シート又は押出機のT-ダイから押出された軟化フィルム等であることができる。一方、熱プレス装置を用いる場合、その熱プレス装置の底板上に第1の無孔質体フィルムを敷設し、その上にLCPフィルムを重ね、その上に第2の無孔質体フィルムを重ね、その上から上板で所定時間加圧して熱圧着し、冷却する。この場合、底板及び／又は上板を加熱し、LCPフィルムの少なくとも表面部を軟化させる。前記積層体フィルム形成工程で得られた積層体は、そのまま又はいったん冷却した後、次の延伸工程へ送られる。

【0018】（延伸工程）この工程は、前記積層体フィルム形成工程で得られた積層体フィルムを、その無孔質フィルムは軟化させるが実質的に溶融せずにLCPフィルムを軟化ないし溶融させる温度条件下で、1軸方向又は2軸方向に延伸する。即ち、その液晶ポリマーの配向方向と垂直の方向（TD）に延伸するか又はその液晶ポリマーの配向と同じ方向（MD）へ延伸するとともに、それとは垂直方向（TD）へ延伸する工程である。この場合、MDへの延伸倍率は1~10倍、好ましくは1~5倍であり、TDへの延伸倍率は1.5~20倍、好ましくは3~15倍である。また、TDへの延伸倍率は、MDへの延伸倍率の1.0~5.0倍、好ましくは1.5~3.0倍に規定するのがよい。延伸スピードは20 %/秒以上、好ましくは20~100 %/秒、より好ま

しくは20～50%/秒の範囲にするのがよい。また、本発明の場合、2軸延伸するのが好ましい。延伸装置としては、従来公知の延伸装置を用いることができる。

【0019】（冷却工程）この工程は、前記延伸工程で得られた積層体フィルム延伸物を冷却し、熔融状態のLCPフィルムを冷却固化する工程であり、一対の冷却ロールを用いて実施することができる。また、自然冷却により行うこともできる。

【0020】（剥離工程）この工程は、前記冷却工程で得られた積層体フィルムから、その両表面に熱圧着されている無孔質体フィルムを剥離する工程である。前記したように、この無孔質体フィルムは、LCPフィルムに対しては、剥離自在に弱く接合しているため、その無孔質体フィルムを、LCPフィルムより上方に引張ることにより容易に剥離させることができる。

【0021】以上のようにして、等方向性LCPフィルムを得ることができる。このものは、平面物性の等方向性にすぐれ、使用性において非常にすぐれたものである。このフィルム厚さは、通常10～300 μ m、好ましくは25～125 μ mであるが、必要に応じ、延伸倍率を調節することにより、さらに薄くすることもできる。

【0022】図1に示した積層体フィルムにおいて、その樹脂フィルムB-1及びB-2は、いずれも多孔質体フィルムとすることができる。多孔質体フィルムをLCPフィルムの両面に熱圧着する場合、その熱圧着に際しての圧着力が弱いと、その多孔質体フィルムは、LCPフィルムに対しては弱く接合するため、延伸及び冷却後には、それらのフィルムを容易に剥離させることができる。この場合の多孔質体フィルムの剥離強度は、500g/cmより小さく、通常、1～500g/cm、好ましくは2～100g/cm程度に規定するのがよい。このような積層体フィルムを形成する工程を含む等方向性LCPフィルムの製造方法は、その積層体フィルム成形後、前記と同様にして、延伸工程、冷却工程及び剥離工程を順次行うことにより実施される。

【0023】また、多孔質体フィルムをLCPフィルムの両面に熱圧着する場合、その熱圧着に際して圧着力を強くすると、その多孔質体フィルムは、LCPフィルムに対して強固に結合するため、延伸及び冷却後においてもそれらのフィルムは容易に剥離しない。従って、このような積層体フィルムを用いるときには、等方向性LCPフィルムの両面に多孔質体フィルムが強く接合した積層体製品を作ることができる。この場合の多孔質体フィルムの剥離強度は、0.5kg/cm以上であり、通常、1kg/cm以上、好ましくは1.2kg/cm以上に規定するのがよい。このような積層体フィルムを形成する工程を含む等方向性LCPフィルム積層体の製造方法は、その積層体フィルム形成後、前記と同様にして、延伸工程及び冷却工程を順次行うことにより実施さ

れる。この方法により、両面に多孔質体フィルムが強固に結合した等方向性LCPフィルムが得られる。

【0024】図1に示した積層体フィルムにおいて、その樹脂フィルムB-1及びB-2のうち的一方を多孔質体フィルムとし、他方を無孔質体フィルムとすることができる。多孔質体フィルムをLCPフィルムに熱圧着する場合、その熱圧着に際しての圧着力を強くすると、その多孔質体フィルムは、LCPフィルムに対しては強固に接合するため、延伸及び冷却後においても、そのフィルムを容易に剥離することができない。この場合の多孔質体フィルムの剥離強度は、0.5kg/cm以上であり、通常、1kg/cm以上、好ましくは1.2kg/cm以上に規定するのがよい。一方、無孔質体フィルムをLCPフィルムに熱圧着する場合、その熱圧着に際して圧着力が強い場合であっても、その無孔質体フィルムは、フィルムに対しては弱く接合するため、延伸及び冷却後にはそのフィルムを容易に剥離することができる。この場合の無孔質体フィルムの剥離強度は、500g/cmより小さく、通常、1～500g/cm、好ましくは2～100g/cm程度に規定するのがよい。このような積層体フィルムを形成する工程を含む等方向性LCPフィルムの製造方法は、その積層体フィルム形成後、前記と同様にして、延伸工程、冷却工程及び剥離工程を順次行うことにより実施される。この場合、剥離工程においては、無孔質体フィルムのみが剥離される。この方法により、片面のみに多孔質体フィルムが強固に結合した等方向性LCPフィルムが得られる。

【0025】本発明においては、前記原料LCPフィルムとして、充填剤を含有するLCP押出し成形フィルムからなり、該充填剤の平均粒径が0.01～50 μ mであり、かつ該充填剤の含有量が5～30容量%であり、さらに、フィルムの厚さ分布の平均値Cに対する該厚さ分布の標準偏差Dの比D/Cが0.2以下であるLCPフィルムを用いるのが好ましい。

【0026】一般的に、押出し成形により得られる異方向性LCPフィルムは、そのLCPの種類にもよるが、繊維が集まってフィルムとなったような外観を示し、縦方向（LCPの配向方向）（MD）に多くの縦筋が見られ、横手方向（配向方向に対して垂直な方向）（TD）の厚みむらの激しいものである。また、LCPの押出し成形フィルムに見られるこのような表面状態は、LCPに他の熱可塑性ポリマーをアロイ化させた液晶ポリマーアロイの押出し成形フィルムの場合にも同様に生じる。このような表面状態のLCPフィルムは、非常に使いにくいものであり、その用途は著しく制約されたものであった。これに対し、前記した充填剤を含有させた異方向性LCPフィルムを原料フィルムとして用い、これを延伸させて得られる等方向性フィルムは、厚みむらのない、表面性状の非常に良いもので、そのフィルムの厚さ分布の平均値Cに対するその厚さ分布の標準偏差Dの

比D/Cが0.2以下、好ましくは0.1以下、特に0.01~0.05の範囲にある。

【0027】充填剤を含有する原料LCPフィルムを得るには、LCPに充填剤を加えて熔融混合し、得られた混合物を押出機を用い、その先端のTダイやインフレーションダイを通してフィルム状に押出成形する。前記熔融混合温度は、液晶ポリマーが熔融状態を示す温度である。もちろん、充填剤が樹脂粉末の場合には、その樹脂粉末が熔融する温度より低い温度である。混合装置としては、二軸押出機、単軸押出機、ニーダー、ミキサー等の慣用の混合装置が用いられる。押出しフィルムの厚さは、20 μ m~5mm、好ましくは50~800 μ mである。このようにして得られる押出し成形フィルムは、異方向性のフィルムではあるが、表面状態の良好なフィルムであって、フィルムの厚さ分布の平均値Cに対する厚さ分布の標準偏差Dの比D/Cが0.2以下、特に0.05以下である。また、このフィルムの表面粗さR_zは、通常、10 μ m以下、特に、5 μ m以下である。

【0028】前記充填剤には、無機系及び有機系のものが包含される。無機系充填剤としては、たとえば、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩；タルク、クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩の他、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、ガラス繊維等が挙げられる。有機系充填剤としては、LCPの加工温度において熔融しない耐熱性樹脂粉末や、カーボン、グラファイト、カーボン繊維等が挙げられる。前記耐熱性樹脂粉末としては、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、フッ素樹脂（PTFE、FEP、PFA、ETFE、CTFE、PVD、E-CTFE等）、耐熱性LCP等が挙げられる。前記充填剤において、その平均粒径は0.01~50 μ m、好ましくは0.1~10 μ mである。また、充填剤を含有するLCP中のその充填剤の含有量は、5~30容量%、好ましくは10~20容量%である。充填剤の含有量が前記範囲より多くなると、LCPフィルムの特性が損れるようになるので好ましくない。充填剤の含有量が少なすぎると、押出し成形フィルムのMDに縦すじが残るので好ましくない。

【0029】本発明によるLCPフィルムは、そのLCPの分子が平面方向にランダムに配向したもので、通常のLCPフィルムに見られる平面物性の異方向性の解消されたものであり、等方向性にすぐれた平面物性を有する。この場合の平面物性には、線膨張係数、熱膨張率、熱収縮率、引張り伸度、引張り強度、引張り弾性率等が包含される。本発明の等方向性LCPフィルムは、特に、従来のLCPフィルムでは達成することの出来なかった低められた線膨張係数及び熱収縮率を有すると同時に、高められた引張り弾性率を有する。即ち、本発明

のLCPフィルムは、20ppm/°C以下、好ましくは10ppm/°C以下、より好ましくは7ppm/°C以下の線膨張係数を有する。線膨張係数の下限値は、通常、3ppm/°C程度である。また、本発明のLCPフィルムは、0.05%以下、好ましくは、0.03%以下の熱収縮率を有する。熱収縮率の下限値は、通常、-0.05%程度である。本発明のLCPフィルムは、600kg/mm²以上、好ましくは1000kg/mm²以上の引張り弾性率を有する。引張り弾性率の上限値は、通常、1500kg/mm²程度である。

【0030】本発明のLCPフィルムは等方向性にすぐれた線膨張係数を有するもので、フィルムの1つの平面方向の線膨張係数Aと他の方向の線膨張係数Bとの比A/Bは、0.3~3、好ましくは、0.5~2の範囲にある。LCPフィルムを電子部品用フィルム材料、例えばICチップ実装用のインターポーザや、配線基板等として用いる場合には、前記線膨張係数の等方向性は非常に重要であり、その線膨張係数に大きな異方向性があると、信頼性ある電子材料及び製品を得ることができなくなる。本発明のLCPフィルムは、電子部品用フィルム材料、特に、ICチップ用インターポーザ、TAB基板、ASIC、MCM等として有利に用いられる。

【0031】本発明による充填剤含有LCPフィルムは、表面状態にすぐれ、平滑な表面を有し、その厚さ分布の平均値Cに対する該厚さ分布の標準偏差Dの比D/Cは、0.2以下、好ましくは0.15以下、より好ましくは0.1以下である。また、そのフィルム表面粗さR_zは、10 μ m以下、好ましくは5 μ m以下である。その下限値は、通常、1 μ m程度である。

【0032】本発明のLCPフィルムには、他の合成樹脂フィルムが積層されていないLCPフィルムの他、その両面に合成樹脂フィルムが積層されている積層体フィルム及びその片面に合成樹脂が積層されている積層体フィルムが包含される。これらのLCPフィルムは、そのすぐれた耐熱性、機械的強度、電気特性、ガスバリア性及び化学的安定性等に基づいて、電気・電子部品分野や、包装分野等において広く利用することができる。

【0033】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0034】実施例1

サーモトロピック液晶ポリマー（住友化学社製、スミカスーパーE6000）を、単軸押出機（スクリュー径50mm）内で熔融し、その押出機先端のTダイ（リップ長さ300mm、リップクリアランス2.5mm、ダイ温度350°C）より、ドラフト比10の条件でフィルム状に押出し、冷却して厚さ250 μ mの液晶ポリマーフィルムを得た。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ40 μ mの多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルム（平均孔径0.2 μ m、空孔率80%）

を、一対の熱ロール（温度 330℃、ロール周速 2m/分）を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール（温度 150℃）を通して冷却した。この積層体の PTFE フィルムの剥離強度は 5 g/cm であった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度 350℃、延伸倍率 MD 方向 1.3 倍、TD 方向 3.9 倍、延伸スピード 20%/秒、であった。最後に、多孔質 PTFE フィルムを液晶ポリマーフィルムの両面から剥離し、厚さ 50 μm の液晶ポリマー延伸フィルム (a-1) を得た。

【0035】実施例 2

サーモトロピック液晶ポリマー（住友化学社製、スミカスーパー E6000）90 重量部と天然シリカ（平均粒径 3 μm、電気化学社製 FS-15）10 重量部とを、二軸押出機を用いて熔融混合するとともに、その先端のストランドダイから押出してペレタイザーでペレットに成形した。次にこのペレットを単軸押出機（スクリュー径 50 mm）内で熔融し、その押出機先端の T ダイ（リップ長さ 300 mm、リップクリアランス 2.5 mm、ダイ温度 350℃）より、ドラフト比 10 の条件でフィルム状に押出し、冷却して厚さ 250 μm の液晶ポリマーフィルムを得た。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ 40 μm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルム（平均孔径 0.2 μm、空孔率 80%）を、一対の熱ロール（温度 330℃、ロール周速 2m/分）を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール（温度 150℃）を通して冷却した。この積層体の PTFE フィルムの剥離強度は 5 g/cm であった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度 350℃、延伸倍率 MD 方向 1.3 倍、TD 方向 3.9 倍、延伸スピード 20%/秒、であった。最後に、多孔質 PTFE フィルムを液晶ポリマーフィルムの両面から剥離し、厚さ 50 μm の液晶ポリマー延伸フィルム (a-2) を得た。

【0036】実施例 3

サーモトロピック液晶ポリマー（ポリプラスチックス社製、ベクトラ A950）を、単軸押出機（スクリュー径 50 mm）内で熔融し、その押出機先端の T ダイ（リップ長さ 300 mm、リップクリアランス 2.5 mm、ダイ温度 300℃）よりドラフト比 10 の条件でシート状に押出し、冷却して厚さ 250 μm の液晶ポリマーフィルムを得た。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ 40 μm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルム（平均孔径 0.5 μm、空孔率 80%）を、一対の熱ロール（温度 320℃、ロール周速 2m/分）を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール（温度 100℃）を通して冷却した。この積層体の PTFE フィルムの剥離強度は 1.5 kg/cm であった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で

延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度 300℃、延伸倍率 MD 方向 1.6 倍、TD 方向 3.2 倍、延伸スピード 20%/秒、であった。このようにして、多孔質 PTFE フィルムを厚さ 50 μm の液晶ポリマーフィルムの両面に積層接着させた液晶ポリマー延伸フィルム (a-3) を得た。

【0037】実施例 4

サーモトロピック液晶ポリマー（ポリプラスチックス社製、ベクトラ A950）90 重量部と天然シリカ（平均粒径 3 μm、電気化学社製 FS-15）10 重量部とを、二軸押出機を用いて熔融混合するとともに、その先端のストランドダイから押出してペレタイザーをペレットに成形した。次にこのペレットを単軸押出機（スクリュー径 50 mm）内で熔融し、その押出機先端の T ダイ（リップ長さ 300 mm、リップクリアランス 2.5 mm、ダイ温度 300℃）より、ドラフト比 10 の条件でフィルム状に押出し、冷却して厚さ 250 μm の液晶ポリマーシートを得た（ドラフト比 10）。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ 40 μm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルム（平均孔径 0.5 μm、空孔率 80%）を、一対の熱ロール（温度 320℃、ロール周速 2m/分）を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール（温度 100℃）を通して冷却した。この積層体の PTFE フィルムの剥離強度は 1.5 kg/cm であった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度 300℃、延伸倍率 MD 方向 1.6 倍、TD 方向 3.2 倍、延伸スピード 20%/秒、であった。このようにして、多孔質 PTFE フィルムを厚さ 50 μm の液晶ポリマーフィルムの両面に積層接着させた液晶ポリマー延伸フィルム (a-4) を得た。

【0038】比較例 1

サーモトロピック液晶ポリマー（住友化学社製、スミカスーパー E6000）を、単軸押出機（スクリュー径 50 mm）内で熔融し、その押出機先端の T ダイ（リップ長さ 300 mm、リップクリアランス 1 mm、ダイ温度 350℃）より、ドラフト比 4 の条件でフィルム状に押出し、冷却して厚さ 250 μm の液晶ポリマーフィルムを得た。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ 40 μm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルム（平均孔径 0.2 μm、空孔率 80%）を、一対の熱ロール（温度 330℃、ロール周速 2m/分）を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール（温度 150℃）を通して冷却した。この積層体の PTFE フィルムの剥離強度は 5 g/cm であった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度 350℃、延伸倍率 MD 方向 1.3 倍、TD 方向 3.9 倍、延伸スピード 10%/秒、であった。最後に、多孔質 PTFE フィルムを液晶ポリマーフィルムの両面から剥離し、厚さ 50 μm の液

晶ポリマー延伸フィルム(c-1)を得た。

【0039】比較例2

サーモトロピック液晶ポリマー(住友化学社製、スミカスーパーE6000)を、単軸押出機(スクリュー径50mm)内で熔融し、その押出機先端のTダイ(リップ長さ300mm、リップクリアランス1mm、ダイ温度350℃)より、ドラフト比4の条件でフィルム状に押し出し、冷却して厚さ250μmの液晶ポリマーフィルムを得た。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ40μmの多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルム(平均孔径0.2μm、空孔率80%)を、一対の熱ロール(温度330℃、ロール周速2m/分)を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール(温度150℃)を通して冷却した。この積層体のPTFEフィルムの剥離強度は5g/cmであった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度350℃、延伸倍率MD方向1.3倍、TD方向3.9倍、延伸スピード20%/秒、であった。最後に、多孔質PTFEフィルムを液晶ポリマーフィルムの両面から剥離し、厚さ50μmの液晶ポリマー延伸フィルム(c-2)を得た。

【0040】比較例3

サーモトロピック液晶ポリマー(住友化学社製、スミカスーパーE6000)90重量部と天然シリカ(平均粒径3μm、電気化学社製FS-15)10重量部とを、二軸押出機を用いて熔融混合するとともに、その先端のストランドダイから押し出してペレタイザーでペレットに成形した。次にこのペレットを単軸押出機(スクリュー径50mm)内で熔融し、その押出機先端のTダイ(リップ長さ300mm、リップクリアランス1mm、ダイ温度350℃)より、ドラフト比4の条件でフィルム状に押し出し、冷却して厚さ250μmの液晶ポリマーシートを得た(ドラフト比4)。この液晶ポリマーフィルムの両面に、厚さ40μmの多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルム(平均孔径0.2μm、空孔率80%)を、一対の熱ロール(温度330℃、ロール周速2m/分)を有するラミネーターで熱圧着した後、一対の冷却ロール(温度150℃)を通して冷却した。この積層体のPTFEフィルムの剥離強度は5g/cmであった。次に、このようにして得た積層体を二軸延伸機で延伸した。この時の延伸条件は、延伸温度350℃、延伸倍率MD方向1.3倍、TD方向3.9倍、延伸スピード10%/秒、であった。最後に、多孔質PTFEフィルムを液晶ポリマーフィルムの両面から剥離し、厚さ50μmの液晶ポリマー延伸フィルム(c-

3)を得た。

【0041】比較例4

サーモトロピック液晶ポリマー(住友化学社製、スミカスーパーE6000)を、単軸押出機(スクリュー径50mm)内で熔融し、その押出機先端のTダイ(リップ長さ300mm、リップクリアランス1.0mm、ダイ温度350℃)より、ドラフト比20の条件でフィルム状に押し出し、冷却して厚さ50μmの液晶ポリマーフィルム(c-4)を得た。

【0042】以上で得た各々の液晶ポリマーフィルムの物性を以下のようにして測定し、その結果を表1に示す。

(1) TD厚さ分布

ダイヤルゲージのニードル型測定子(ミットヨ社製、先端R:0.4mm)を鉛直方向に向かい合わせて固定し、100gの力で接触させる。つぎにこの測定子間にサンプルフィルムをはさみ、TD方向に移動させる。このようにして、フィルムのTDの厚さ分布データを得る。

(i) 平均値C

1000mm幅、0.5mm間隔で2000ポイント測定し、その平均値を求めた。

(ii) 標準偏差D

前記平均値Cに対する2000ポイントの標準偏差Dを求めた。

(2) 表面粗さRz

JIS B 0601に従って測定した。この場合、表面粗さ計としては、東京精密社製、サーフコム1500Aを使用した。

(3) 線膨張係数

TMA法:荷重5g、200℃まで昇温後、150℃から25℃への降温時に測定。試料幅4.0mm、チャック間隔10mm。

(4) 熱収縮率

フィルムを100mm角にカットし、その角部の座標を光学式3次元測定機で0.1μm単位で測定する。つぎにこのフィルムを200℃の恒温槽中に2時間放置した後取り出し、同様に角部の座標を測定し、熱処理前後の測定値より、MD、TDの熱収縮率を測定する。

(5) 引張り弾性率

JIS K 7127 2号型試験片 引張り速度50mm/分

【0043】

【表1】

フィルム 番 号	TD厚さ分布 (μm)			表面粗さ R_z (μm)	線膨張係数 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)			熱収縮率 (%)		引張り弾性率 (kg/mm^2)	
	平均値C	標準 偏差D	D/C		MD	TD	MD/TD	MD	TD	MD	TD
a-1	5 0	6	0.12	0.5	6	7	0.86	0.01	0.02	1040	1100
a-2	5 3	1	0.02	0.5	6	5	1.2	0.03	0.02	1200	1150
a-3	—	—	—	—	6	6	1.0	0.02	0.02	950	930
a-4	—	—	—	—	7	6	1.17	0.03	0.02	980	1020
c-1	5 0	6	0.12	4.8	2 3	2 1	1.1	0.08	0.06	550	580
c-2	5 1	7	0.14	5.0	1 9	2 0	0.95	0.07	0.06	590	610
c-3	5 2	1	0.02	0.5	2 0	2 1	0.95	0.07	0.08	510	530
c-4	5 2	1 2	0.23	0.5	- 9	5 5	-0.16	0.15	0.10	2400	350

【0 0 4 4】

【発明の効果】本発明のLCPフィルムは、液晶ポリマー分子が平面方向にランダムに配向して、平面物性の異方向性が解消されたもので、平面物性の等方向性にすぐれ、かつ低められた線膨張係数と熱収縮率を有すると同時に、高められた引張り弾性率を有するものである。本発明のLCPフィルムは未積層体フィルム又は積層体フィルムの形態で、電気・電子材料分野及び包装材料分野等において有利に利用される。

【図面の簡単な説明】

* 【図 1】 積層体形成工程で得られる積層体シートの断片構造図を示す。

【図 2】 図 1 に示す積層体シートの製造方法の 1 例についての説明図である。

【符号の説明】

1 熱圧着ロール

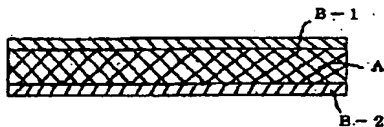
2 案内ロール

A 液晶ポリマーフィルム

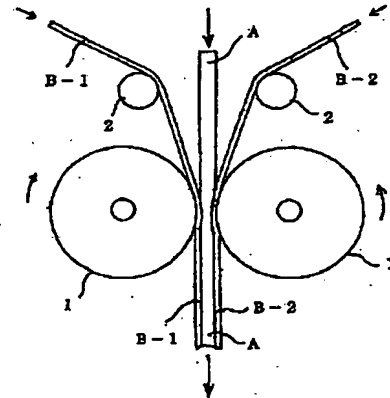
20 B-1、B-2 熱可塑性樹脂多孔質体フィルム

*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)